

# 无机膜处理造纸黑液的研究

刘广立 施汉昌 黄霞 钱易 朱金明

**提要** 采用  $0.2\ \mu\text{m}$  和  $0.8\ \mu\text{m}$  的微滤膜对造纸黑液进行了分离特性研究。结果表明,微滤膜的渗透通量并不是随着温度的升高而增大,微滤膜对有机物的分离是以截留木素为主的,对钠盐没有截留作用,但对硅有较高的截留率,可达 80 % 以上。

**关键词** 微滤膜 造纸黑液 木素 硅 渗透通量

与有机膜相比,无机膜具有高温热稳定性、抗化学腐蚀、耐压降和机械稳定性好等优点。无机膜可以进行长期稳定的分离操作,特别适合工业废水的处理,成为苛刻条件下精密过滤分离的重要新技术,日益受到重视<sup>[1]</sup>。造纸黑液的固形物含量高且溶液呈碱性,对分离膜的性能要求较高<sup>[2~3]</sup>。本文研究了微滤膜处理造纸黑液的分离特性,包括木素、二氧化硅和钠盐的分离效果。

## 1 试验部分

### 1.1 膜材料

采用  $0.2\ \mu\text{m}$  和  $0.8\ \mu\text{m}$  的微滤膜,膜管直径 7 mm,长度 30 cm,有效过滤面积  $0.057\ 3\ \text{m}^2$ 。

### 1.2 造纸黑液特征

造纸黑液取自山东省安丘造纸厂硫酸盐法麦草制浆车间,COD  $8.9\ \text{g/L}$ ,SS  $90\ \text{g/L}$ ,VSS  $55\ \text{g/L}$ ,总钠  $17\sim 25\ \text{g/L}$ , $\text{SiO}_2\ 3.5\ \text{g/L}$ 。

### 1.3 试验装置

采用日本三菱制造的错流过滤膜装置,自制管式膜过滤组件(见图 1)。水箱容积 22 L,循环泵流量  $165\ \text{L/min}$ ,电机功率 2.2 kW。实际操作压力  $0.2\ \text{MPa}$ 。

### 1.4 分析项目及方法

SS 和 VSS 采用重量法;COD 采用重铬酸钾法;碱木素含量采用酸析木素后称重测定;总钠采用原子吸收法;二氧化硅测定方法见文献[4]。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同温度下微滤膜的通量变化

麦草浆黑液的含碱量低、粘度较大,其流动性较差,尤其在高浓度时更是如此,这也是膜分离技术不能将麦草浆黑液浓缩至很高的固形物浓度(45 %

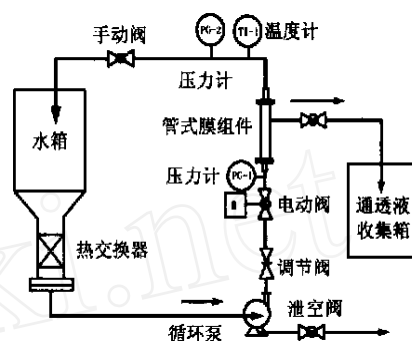
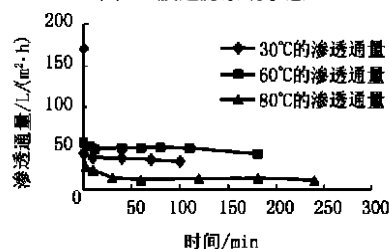
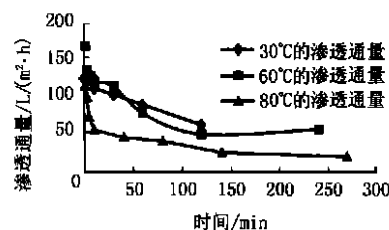


图 1 膜过滤系统示意



a  $0.8\ \mu\text{m}$ 微滤膜渗透通量历时曲线



b  $0.2\ \mu\text{m}$ 微滤膜渗透通量历时曲线

### 2 不同温度时微滤膜渗透通量的历时曲线

~55 %)的原因之一。温度升高,有利于降低粘度,增强其流动性,减少膜面的浓差极化。

图 2 给出了微滤膜的渗透通量与温度的关系。对于  $0.8\ \mu\text{m}$  的微滤膜,30 °C 的稳定渗透通量为  $37\ \text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ ,60 °C 的稳定渗透通量为  $49\ \text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ ,

80 的稳定渗透通量为  $13 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , 随着温度的升高, 其渗透通量变化趋势为:  $J_{80} < J_{30} < J_{60}$ ; 对于  $0.2 \mu\text{m}$  的微滤膜, 30 的稳定渗透通量为  $63 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , 60 的稳定渗透通量为  $58 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , 80 的稳定渗透通量为  $21 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , 随着温度的升高, 其渗透通量变化趋势为:  $J_{80} < J_{30} < J_{60}$ , 而且  $0.2 \mu\text{m}$  微滤膜的渗透通量大于  $0.8 \mu\text{m}$  微滤膜的渗透通量。这表明, 升高温度并不一定能够提高渗透通量, 当温度过高时反而会引起通量的下降, 同时渗透通量的大小与膜孔径无关, 膜孔径大的反而更容易堵塞, 稳定渗透通量更小。可能的原因是, 与常规的水溶液相比, 黑液的固形物含量很高, 膜面会形成厚的滤饼层, 温度过高则滤饼层更容易被压紧, 渗透通量反而下降, 考虑经济因素以 30 为操作温度较合适。由于试验设备的限制, 未能进行操作压力和膜面流速对渗透通量影响的研究。

## 2.2 微滤膜对有机物的分离效果

黑液的有机物组成成分复杂, 包括碱木素、中小纤维和半纤维以及草浆不同程度的降解产物如木聚糖、有机酸等。从表 1 可以看出, 无论是  $0.2 \mu\text{m}$  还是  $0.8 \mu\text{m}$  的微滤膜对 COD、碱木素、SS 和 VSS 均有一定的分离效果, 特别是对碱木素去除率可达 83%。对比 SS 和 VSS 的数值, 以  $0.2 \mu\text{m}$  微滤膜为例, 透过液的 SS 为  $67 \text{ g/L}$ , 比原黑液 SS 浓度降低  $23 \text{ g/L}$ , 透过液的 VSS 为  $55 \text{ g/L}$ , 比原黑液 VSS 浓度降低了  $27 \text{ g/L}$ , 这表明无机膜对黑液固形物的分离是以去除有机物——碱木素为主, 由碱木素产生的 COD 占总 COD 的 50% 以上。文献[5]报道, 从黑液中提取的稻麦草木素分子量分布范围宽, 数均分子量为 14 313, 重均分子量为 48 679, 分子量大于 20 000 的部分占 57.1%。尽管本次试验采用的是膜孔径为  $0.2 \mu\text{m}$  和  $0.8 \mu\text{m}$  的微滤膜, 远大于黑液各有机组成成分的水力半径, 但是由于微滤膜的孔径曲率较大, 同时黑液的有机物浓度很高, 很容易堵塞膜孔, 在膜面形成凝胶层, 引起实际的分离效果的提高。当然, 分离效果的提高是以膜污染严重, 膜通量减小为代价的。

## 2.3 微滤膜对钠盐的分离效果

黑液中的钠盐主要来自蒸煮用碱液, 若为烧碱法制浆则为氢氧化钠和与有机物结合的钠; 若为硫

表 1 微滤膜对 COD、碱木素、SS 和 VSS 的分离效果

项 目 种 类	COD		碱木素		SS		VSS	
	测定值 g/L	去除 率/%	测定值 g/L	去除 率/%	测定值 g/L	去除 率/%	测定值 g/L	去除 率/%
原黑液	8.9		25.2		90		55	
$0.2 \mu\text{m}$ 微滤膜的透过液	4.4	51	4.2	83	67	26	28	49
$0.8 \mu\text{m}$ 微滤膜的透过液	3.7	58	4.1	83	64	29	33	40

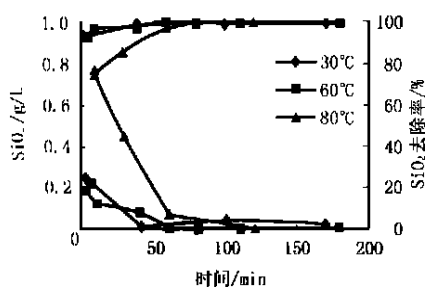
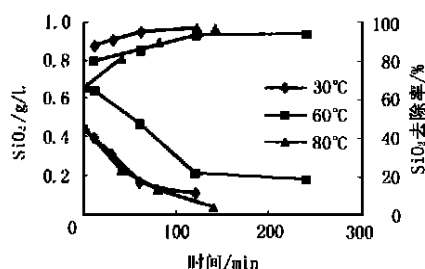
注:  $0.2 \mu\text{m}$  和  $0.8 \mu\text{m}$  微滤膜的透过液分析均为稳定渗透通量时的平均值。

表 2 微滤膜对钠盐的截留情况

项目	原黑液	$0.2 \mu\text{m}$ 透过液	$0.8 \mu\text{m}$ 透过液	备 注
总 Na	a $18 \text{ g/L}$ b $24 \text{ g/L}$	$18 \text{ g/L}$	$24 \text{ g/L}$	$0.2 \mu\text{m}$ 和 $0.8 \mu\text{m}$ 微滤膜所用黑液的总钠浓度不同 (a 为 $0.2 \mu\text{m}$ 微滤膜用黑液; b 为 $0.8 \mu\text{m}$ 微滤膜用黑液)

酸盐法制浆则包括与有机物化合的钠,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{S}$  和  $\text{NaOH}$  等。文献[6]给出了硫酸盐法造纸黑液中钠离子与有机物结合的情况, 其中 1 个木素单体可以结合  $0.8 \text{ mol}$  钠离子, 即  $1 \text{ kg}$  木素可结合  $0.1 \text{ kg}$  钠。表 2 给出了  $0.2 \mu\text{m}$  和  $0.8 \mu\text{m}$  微滤膜对总钠的截留情况, 显然微滤膜对钠盐没有截留作用。但是如果按照每  $\text{g}$  木素结合  $0.1 \text{ g}$  钠来计算, 微滤膜对木素的截留能力可以达到  $21 \text{ g/L}$ , 则相应地可以截留钠  $2.1 \text{ g/L}$ , 这与实际不符。分析原因是, 黑液虽是碱液但不是强碱, 而是一个很强的缓冲溶液; 黑液虽不是胶体, 但由于其中存在各种胶体物质, 在一定条件下具有胶体性质。碱木素与钠的结合主要靠其的苯酚基  $\text{ROH}$  与钠作用:  $\text{ROH} + \text{NaOH} = \text{R} - \text{ONa} + \text{H}_2\text{O}$ , 同时由于碱木素比表面积大, 溶解于黑液中呈亲水性胶体存在, 部分钠离子是被吸附在上面去的。当木素在膜一侧被截留, 浓度升高, 而另一侧无机阴离子浓度升高的时候, 为了维持溶液的电中性, 钠离子就会发生迁移, 一部分可能来自碱木素吸附的钠离子, 另一部分可能来自苯酚基与钠离子的电离。具体各部分的钠盐变化情况有待于进一步研究。

## 2.4 微滤膜对二氧化硅的分离效果

a 0.8  $\mu\text{m}$ 微滤膜透过液中 $\text{SiO}_2$ 浓度历时曲线b 0.2  $\mu\text{m}$ 微滤膜透过液中 $\text{SiO}_2$ 浓度历时曲线图3 微滤膜透过液中 $\text{SiO}_2$ 浓度历时曲线

目前草浆黑液的碱回收率仅在 70 % 左右,其主要原因是黑液中硅含量高,这造成了两种后果:一是在黑液蒸发时加热管结垢较快,使传热系数迅速下降,甚至造成加热管严重堵塞;二是在黑液燃烧过程中可以形成硅酸钠,粘附于燃烧炉上,形成灰垢,难以清除。尽管诸多文献报道超滤膜可以把二氧化硅截留住,但超滤法除硅费用太高,从未有过实际应用的报道<sup>[3,7]</sup>。图 3 给出了微滤膜对二氧化硅的分离结果,在不同温度下 0.2  $\mu\text{m}$  和 0.8  $\mu\text{m}$  微滤膜对二氧化硅的截留率达到了 80 % 以上,达稳定通量时透过液的二氧化硅浓度降低到 0.2 g/L 以下。这表明采用微滤技术就可以把二氧化硅除去。文献[8]指出,在稻草原料中,硅主要以粒径为 15  $\mu\text{m}$  的硅晶胞形式存在(占 90 %),在制浆过程中硅晶胞作为整体与碱反应,由于 pH 和温度较高,使硅晶胞部分溶解。溶解的硅粒子直径很小,当硅粒子直径为 3.5 nm 时,3 h 内仅有 45 % 溶解。因此,在造纸黑液中,硅要么以硅酸盐的离子形式存在,要么以粒径为 nm 级的颗粒存在。按照微滤膜的分离理论,是不可能从溶液中将硅分离的,但是由于黑液是一个高浓度的分散体系,过滤过程中造成的膜污染现象很严重,

当达到稳定通量时膜的实际孔径发生了很大变化或者膜面形成的滤饼层决定了对溶液的分离效果。尽管如此,与有机超滤膜相比,微滤膜造价较低且使用寿命长,通量较大(0.2  $\mu\text{m}$  膜的常温稳定渗透通量为 63 L/( $\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ))。如果能进一步提高渗透通量的话,与其他除硅方法(如石灰法和同步除硅法)相比还是有一定的优势的。

### 3 结论

(1) 在操作压力 0.2 MPa 下,0.2  $\mu\text{m}$  和 0.8  $\mu\text{m}$  的微滤膜适宜的操作温度为 30  $^{\circ}\text{C}$ ,渗透通量分别为 37 L/( $\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ) 和 63 L/( $\text{m}^2 \cdot \text{h}$ )。温度过高,引起滤饼层的压密,渗透通量反而下降。

(2) 微滤膜对造纸黑液 SS, VSS 和 COD 的去除是以碱木素为主,对碱木素的去除率可达 83 %。

(3) 微滤膜对钠盐没有明显的截留作用。

(4) 微滤膜可以将二氧化硅截留,截留率可达 80 % 以上。

### 参考文献

- 徐南平,等. 无机膜在工业废水处理中的应用与展望. 膜科学与技术, 2000, 20(3): 23 ~ 28
- A S Jonsson and R Winnerstend. The application of membrane technology in the pulp and paper industry Desalination, 1985, 53: 181 ~ 196
- 张柯,等. 造纸工业蒸煮废液的综合利用与污染防治技术. 北京:中国轻工业出版社, 1992. 176 ~ 198
- 北京造纸研究所. 造纸工业化学分析. 北京:中国轻工业出版社, 1975. 227 ~ 237
- 陆雍森. 碱木素的性质、混凝机理与应用研究. 钱易,郝吉明. 环境科学与工程进展——顾夏声教授八十寿辰庆贺文集. 北京:清华大学出版社, 1998. 54 ~ 61
- E W 马科隆, T M 格雷著. 最新碱法制浆技术. 曹邦威译. 北京:中国轻工业出版社, 1998. 507
- 造纸工业碱回收编写组. 造纸工业碱回收. 北京:中国轻工业出版社, 1977. 58 ~ 67
- 刘景洋,汪萍. 稻草制浆过程中硅的形态变化. 北京:轻工业学院学报, 1999, 17(1): 24 ~ 29

▲作者通讯处:100084 清华大学环境科学与工程系

电话:(010) 62772838 62785684

收稿日期:2001-3-19

## CASS Process Treating Beer Brewery Wastewater in High-Cold Area ..... Zhou Gang (46)

**Abstract :** CASS process has been adopted to treat brewery wastewater in North-East China , a high-cold climate area. The design , trial run and operation of this facility are presented in order to emphasize the special attentions and measures in design , run and management of a WTP in high-cold climate.

## Study on Inorganic Membrane Treating Black Liquid in Paper-Making Process ..... Liu Guangli et al (49)

**Abstract :** Studies on the filtration were carried out to treat black liquid from paper making process by 0.2 micrometer and 0.8 micrometer inorganic micro-porous membranes. The experimental results showed that the permeated flowrate was not proportional to the temperature , and the separated organic substances were expressed on the trapping of lignin. There are no trapping of Na was observed by the inorganic micro-porous membranes , but fair rejected rate more than 80 % was obtained for silica.

## Biological Treatment of Wastewater with High Salt Concentration ..... Liu Zheng (54)

**Abstract :** The wastewater containing high concentration of soluble salts is difficult to treat by biological processes. It is demonstrated in this study that the domesticated microbes can effectively remove organic pollutants in the wastewater at high salt concentration. Variability of salt concentration is a key influencing factor for biological treatment of high salt wastewater. Therefore , attention should be paid to control of fluctuation of salt concentration and reduction of sock loads on the basis of characteristics of the wastewater in selection of treatment processes and parameters.

## Water Balancing Tank for Swimming Pool ..... Zhao Xin (57)

**Abstract :** The water balancing tank in swimming pool water circulating system was discussed. The author pointed out that the tank is not absolutely necessary in any case. For concurrent , counter-current and mixed current water circulating system , the water-level balancing tank , flowrate balancing tank and overflow return box shall be adopted respectively.

## Discussion on Fire and Cooling Water System in Oilcan Area ..... Yong Junbao et al (62)

**Abstract :** In calculation of basic parameters related to water discharge of fire and cooling water system in oilcan area some conflicting will be incurred in the stipulations of the Design Norm of Building Fire System and the Design Norm of Oilcan Area. The authors discussed this problem and call on an accordant standard. Besides three common used cooling water spraying arrangements are compared.

## Feasibility Analysis on Grey-water Reuse in Residential Area ..... Lian Xiaoying et al (67)

**Abstract :** China is being disturbed by serious water environment pollution and water resource shortage. To solve these two problems , wastewater reuse is one of the best options because this way can alleviate both water pollution and replenish water resource at same time. This paper analyzes the feasibility of grey-water reuse in residential area , in the respects of water quality and quantity sides , water treatment technologies and the public receptivity are also dealt with. Based on a case study of integrated effects of grey-water reuse system , it is concluded that water reuse in the residential area in this country has a bright perspective.

## Design and Equipment of Compressed Air System in Waterworks ..... You Dingpeng (76)

**Abstract :** The process design of compressed air pipeline system in waterworks is discussed and problems related to air purity and equipments selection were emphasized. Some practical examples were given to explain the principles and viewpoints in deal.

## Neural Networks Control Method for Coagulant Dosage ..... Bai Hua et al (83)

**Abstract :** Internal model control system based on neural networks has high performance of self-learning and adaptation. It can realize the forecasting control to nonlinear and time delay systems , and it is superior to the traditional control method. The paper aims to study the application of this method to water treatment coagulation control , to select the main data influence coagulation dose and coagulation effect on the basis of analyzing the feature of coagulation process ,to built a neural network model reflecting coagulation dose ,to determine the architecture of coagulation neural networks internal model control system , and also to discuss the acquirement of neural networks training data.

## Automation of Urban Waterworks of small and Medium Capacity ..... Chen Hong et al (86)

**Abstract :** According to the recent applied field control bus systems , LonWorks technology is proposed to realizing automatic control of waterworks. By this way the measurement , control and management are integrated via a network connection and the water supply is optimized via genetic algorithm based frequency controlled pumping assemblies. This pushes forward the automation of waterworks into a new level.